

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PCTORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE
Bureau international

DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁷ : A01N 25/30, 57/20	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 00/08927 (43) Date de publication internationale: 24 février 2000 (24.02.00)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR99/01977 (22) Date de dépôt international: 12 août 1999 (12.08.99) (30) Données relatives à la priorité: 98/10339 12 août 1998 (12.08.98) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): RHO-DIA CHIMIE [FR/FR]; 25, quai Paul Doumer, F-92408 Courbevoie Cedex (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): BRAMATI, Valerio [IT/IT]; Via Nuvolari, 12/32, I-20020 Arese (IT). MARCHETTO, Antonio [IT/IT]; Via Pio XI, 73, I-21047 Saronno (IT). (74) Mandataire: WATTREMEZ, Catherine; Rhodia Services, Direction de la Propriété Industrielle, 25, quai Paul Doumer, F-92408 Courbevoie Cedex (FR).		(81) Etats désignés: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>
(54) Titre: PHYTOSANITARY FORMULATIONS WITH HIGH ACTIVE SUBSTANCE CONTENT (54) Titre: FORMULATIONS PHYTOSANITAIRES A FORTE TENEUR EN MATIERE ACTIVE (57) Abstract <p>The invention concerns phytosanitary formulations whereof the active substance content is higher than 450 g/l, and comprising a mixture [a] of at least a polyalkoxylated phosphate ester, and, [b] of at least a polyalkoxylated amidoamine; said compounds [a] and [b] being present as such, or in a form corresponding to a reaction of one on the other, or further still in both those forms; the weight ratio of [a]/[b] ranging between 80/20 – 20/80 exclusively. Said phytosanitary formulations have the advantage of being stable while being highly concentrated in active substance.</p> (57) Abrégé <p>La présente invention a pour objet des formulations phytosanitaires dont la teneur en matière active est supérieure à 450 g/l, et comprenant un mélange [a] d'au moins un ester phosphate polyalcoxylé, et, [b] d'au moins une amidoamine polyalcoxylée; ces composés [a] et [b] étant présents en tant que tels, ou sous une forme correspondant à la réaction de l'un sur l'autre, ou bien encore sous ces 2 formes; le rapport pondéral de [a]/[b] étant compris dans l'intervalle 80/20 – 20/80, dont les bornes sont exclues. Les formulations phytosanitaires présentent l'avantage d'être stables tout en étant concentrées en matière active.</p>		

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brazil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Belarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NK	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakhstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

FORMULATIONS PHYTOSANITAIRES A FORTE TENEUR EN MATIERE ACTIVE

La présente invention a pour objet des formulations phytosanitaires, plus
5 particulièrement comprenant un liquide, comprenant des teneurs élevées en matière active.

L'application des matières actives phytosanitaires au niveau des sites à traiter est
généralement réalisée par pulvérisation de solutions ou dispersions fluides
correspondantes. Il s'agit de solutions ou de dispersions aqueuses ou dans des
10 solvants organiques, de poudres mouillables ou de granulés dispersables.

Dans le cas des solutions aqueuses, au moins un tensioactif et/ou un autre
composé est généralement présent en vue de favoriser la solubilisation et/ou de
renforcer l'activité biologique de la matière active considérée.

A titre illustratif, on peut en particulier mentionner les formulations aqueuses
15 classiques de glyphosate. Le glyphosate est un herbicide de type aminophosphate très
utilisé et ses formulations commerciales incorporent avantageusement une amine
éthoxylée.

La présence de cette amine éthoxylée renforce considérablement l'activité
biologique du glyphosate et en outre conduit à une formulation qui demeure efficace
20 quelques soient les conditions climatiques d'utilisation. Vraisemblablement, l'amine
éthoxylée active la diffusion du glyphosate à travers la barrière cuticulaire des plantes
et/ou végétaux.

L'intérêt de ces composés, à effet synergique sur l'activité biologique, et
éventuellement bénéfique sur la solubilité du principe actif auxquels ils sont associés,
25 est malheureusement souvent affecté par leur toxicité chimique. En effet, les solvants
organiques, tensioactifs ou composés annexes comme les amines éthoxylées posent
d'évidents problèmes de toxicité. Les amines éthoxylées s'avèrent ainsi nettement plus
irritantes et toxiques que le glyphosate en lui-même.

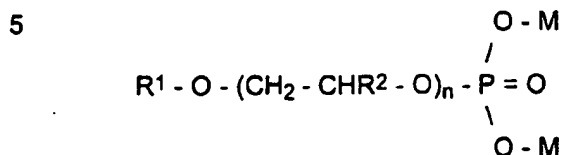
La prise en compte de plus en plus sérieuse des différents problèmes de nature
30 écologique a conduit à la recherche de compositions phytosanitaires, hydrosolubles de
préférence, dotées d'une activité biologique comparable aux formulations actuelles et
en revanche de toxicité nettement amoindrie.

Un autre objectif des formulateurs est aussi de développer des formulations les
plus concentrées possible en matière active. Or, plus la concentration en matière active
35 est élevée, plus on rencontre des difficultés pour stabiliser les formulations résultantes.

L'un des objets de la présente invention est donc de proposer des formulations
phytosanitaires alliant le double avantage mentionné ci-dessus, à savoir faible toxicité et
concentration élevée.

Ainsi, la présente invention a pour objet des formulations phytosanitaires dont la teneur en matière active hydrosoluble est supérieure à 450 g/l, comprenant un mélange des composés suivants :

[a] au moins un ester phosphate polyalcoylé de formule moyenne (I) :



dans laquelle :

R¹ représente un radical hydrocarboné, linéaire ou non, saturé ou non, en C₄-C₁₂,

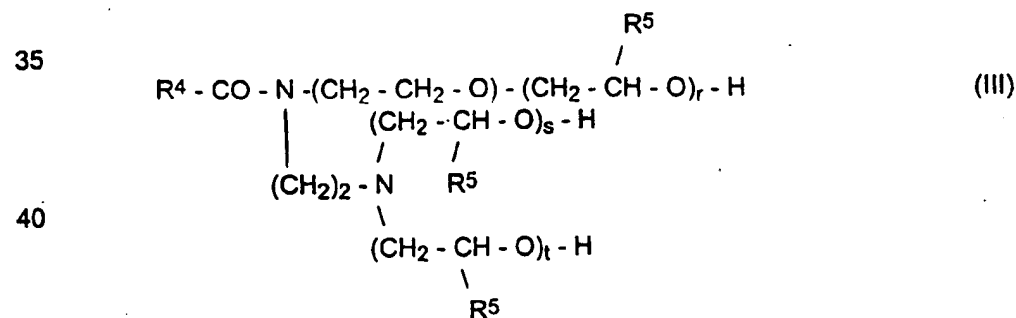
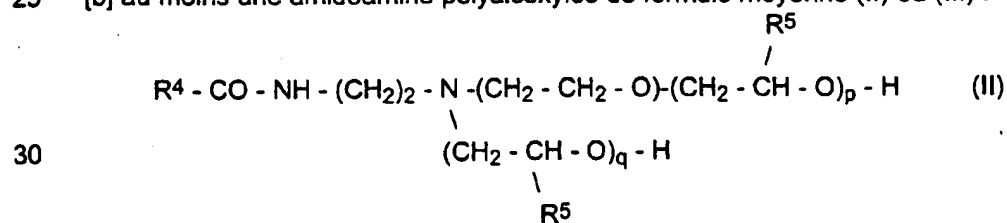
R², identiques ou non d'un groupement à l'autre, représentent un atome d'hydrogène ou un radical méthyle ou éthyle,

n est un nombre moyen de motifs compris entre 2 et 10,

M, identiques ou non, représentent un atome d'hydrogène, un métal alcalin, alcalino-terreux, un radical de type N(R³)₄⁺ pour lequel les radicaux R³, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical hydrocarboné en C₁-C₆, linéaire ou non, saturé ou non, éventuellement substitué par un groupement hydroxyle, ou encore

un radical de type R-O(CH₂CHR'-O)_m⁻ ; formule dans laquelle R représente un radical hydrocarboné, linéaire ou non, saturé ou non, en C₄-C₁₂ ; R', identiques ou non d'un groupement à l'autre, représentent un atome d'hydrogène ou un radical méthyle ou éthyle, et m est un nombre moyen de motifs compris entre 2 et 10 ;

[b] au moins une amidoamine polyalcoylée de formule moyenne (II) ou (III) :



dans lesquelles :

- R⁴, identiques ou différents, représentent un groupe hydrocarboné en C₂-C₂₂, alkyle ou alkényle, linéaire ou ramifié, cycloalkyle ou alkylaryle,
- R⁵, identiques ou différents, représentent l'hydrogène ou un radical alkyle en C₁-C₄,
- p, q, r, s et t, identiques ou différents, représentent des nombres moyens de motifs, pouvant être nuls, avec p + q compris entre 1 et 20 et r + s + t compris entre 1 et 20 ; ces composés étant présents en tant que tels, sous une forme correspondant à la réaction de l'un sur l'autre, ou bien encore sous ces deux formes, le rapport pondéral de [a] / [b] étant compris dans l'intervalle 80/20 - 20/80, dont les bornes sont exclues.

On a en effet constaté, et ce, de manière tout à fait inattendue, que la combinaison des composés [a] et [b], permettait d'obtenir des formulations phytosanitaires concentration plus élevée en matière active qui soient stables.

Mais d'autres avantages apparaîtront à la lecture de la description et des exemples qui vont suivre.

Ainsi que cela a été indiqué auparavant, les formulations phytosanitaires selon l'invention comprennent une teneur élevée en matière active. Avantagusement, la teneur en matière active est supérieure à 450 g/l. Plus particulièrement, elle est supérieure ou égale à 490 g/l. Il est à noter que les formulations selon l'invention peuvent contenir jusqu'à 520 g/l, voire jusqu'à 540 g/l en matière active, et rester stables dans des conditions de stockage à froid (0°C) ou à température plus importante (54°C).

Les matières actives susceptibles d'entrer dans la composition des formulations selon l'invention sont de préférence hydrosolubles.

Par matière active phytosanitaire, on entend désigner selon l'invention les pesticides comme les insecticides, les herbicides, les fongicides, mais également les éléments nutritifs favorisant la croissance et le développement des plantes. Il s'agit de préférence d'herbicides.

Parmi les herbicides préférés selon l'invention on citera tout particulièrement les dérivés aminophosphates, ou aminophosphonates, et préférentiellement le glyphosate, le sulposate, le glufosinate, ainsi que les sels organiques ou inorganiques respectifs de ces composés.

De préférence, les formulations selon l'invention comprennent du glyphosate, et plus particulièrement du glyphosate sous la forme de sel.

Par glyphosate, on désigne plus particulièrement la N-phosphonométhylglycine ainsi que tout dérivé de celle-ci conduisant en solution aqueuse à des anions glyphosate.

A titre de sels convenables, on peut plus particulièrement citer les sels de métaux alcalins comme le sodium ou le potassium ; les sels d'ammonium, de type N(R)₄⁺ pour

lequel les radicaux R, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical hydrocarboné en C₁-C₆, linéaire ou non, saturé ou non, éventuellement substitué par un groupement hydroxyle ; ou encore les sels de sulfonium ; lesdits sels étant présents seuls ou en combinaison.

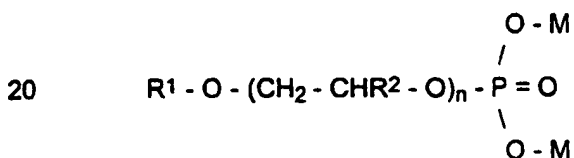
- 5 Parmi les sels d'ammonium on peut citer tout particulièrement, les amines secondaires ou primaires comme l'isopropylamine, la diméthylamine ou les diamines comme l'éthylènediamine. Quant aux sels de sulfonium, le triméthylsulfonium convient parfaitement.

- 10 En tant que dérivés préférés du glyphosate en application herbicide, on peut citer notamment le sel d'isopropylamine et le sel de triméthylsulfonium.

En ce qui concerne les éléments nutritifs, il s'agit de préférence de sels métalliques comme le zinc et le fer, par exemple, et préférentiellement de manganèse. Ces sels sont utilisés sous forme de chélates de type E.D.T.A. par exemple ou de sulfates.

- 15 Les deux composés [a] et [b] vont maintenant être décrits plus en détails.

Ainsi que cela a été indiqué précédemment, le composé de type [a] représente au moins un ester phosphate polyalcoylé de formule moyenne (I) :



dans laquelle :

- 25 R¹ représente un radical hydrocarboné, linéaire ou non, saturé ou non, en C₄-C₁₂,
R², identiques ou non d'un groupement à l'autre, représentent un atome d'hydrogène ou un radical méthyle ou éthyle,
n est un nombre moyen de motifs compris entre 2 et 10,
M, identiques ou non, représentent un atome d'hydrogène, un métal alcalin, alcalino-
30 terreux, un radical de type N(R³)₄⁺ pour lequel les radicaux R³, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical hydrocarboné en C₁-C₆, linéaire ou non, saturé ou non, éventuellement substitué par un groupement hydroxyle, ou encore un radical de type R-O(CH₂CHR'-O)_m- ; formule dans laquelle R représente un radical hydrocarboné, linéaire ou non, saturé ou non, en C₄-C₁₂ ; R', identiques ou non d'un
35 groupement à l'autre, représentent un atome d'hydrogène ou un radical méthyle ou éthyle, et m est un nombre entier moyen de motifs compris entre 2 et 10. Notons que de préférence, le composé de formule (I) se trouve sous la forme d'au moins un monoester phosphate polyalcoylé, un diester phosphate polyalcoylé, ou encore un mélange de ces deux esters.

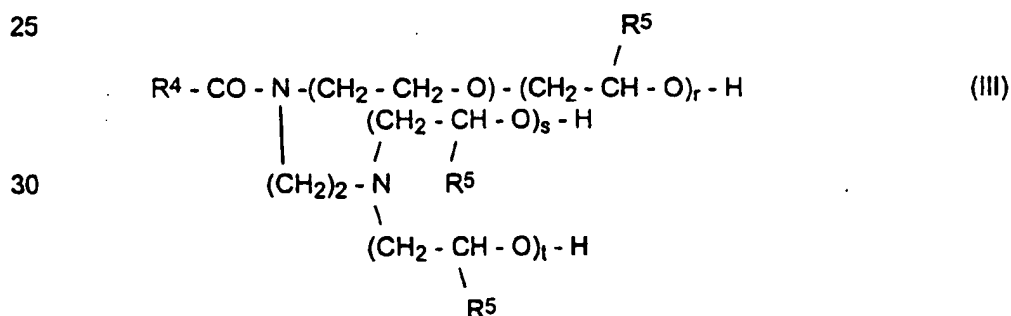
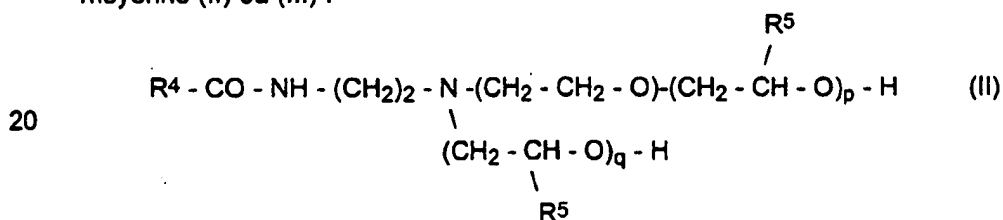
Plus particulièrement, l'ester phosphate polyalcoxylé de formule (I) est tel que le radical R¹ est un radical alkyl en C₄-C₁₂.

En outre, selon un mode de réalisation particulier de l'invention, le radical R² représente un atome d'hydrogène.

5 Par ailleurs, une variante préférée est constituée par des composés de formule (I) pour lesquels M, identiques ou non, représentent un atome d'hydrogène, un métal alcalin, de préférence le sodium, ou encore un groupement de type $N(R^3)_4^+$ pour lequel les radicaux R^3 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou, plus
10 préférentiellement, un radical hydrocarboné en C_1 - C_6 . Comme radical R^3 approprié, on peut citer le radical isopropyle.

De préférence, on met en oeuvre, à titre de composé [a] un mélange de plusieurs composés de formule (I) pour lequel, en moyenne, R¹, R², M et n répondent aux conditions énoncées ci-avant.

Le composé [b] entrant dans la composition des formulations phytosanitaires
15 selon l'invention correspond à au moins une amidoamine polyalcoxylée de formule
moyenne (II) ou (III) :



35 dans lesquelles :

- 40 - R⁴, identiques ou différents, représentent un groupe hydrocarboné en C₂-C₂₂, alkyle ou alkényle, linéaire ou ramifié, cycloalkyle ou alkylaryle,
- R⁵, identiques ou différents, représentent l'hydrogène ou un radical alkyle en C₁-C₄,
- p, q, r, s et t, identiques ou différents, représentent des nombres moyens de motifs, pouvant être nuls, avec p + q compris entre 1 et 20 et r + s + t compris entre 1 et 20 ;

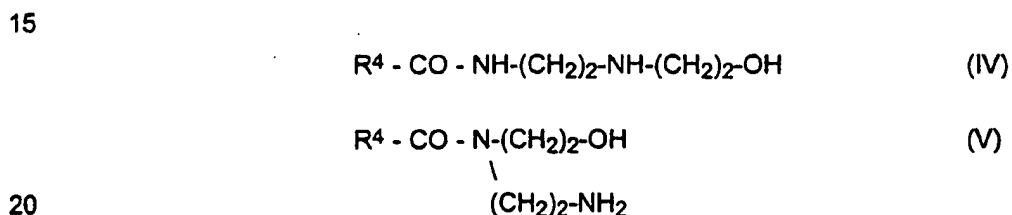
Selon un mode de réalisation particulièrement approprié de l'invention, la composition phytosanitaire comprend une quantité efficace d'un mélange d'amidoamines polyalcoxylées de formule moyenne (II) et (III).

Selon une variante préférée de la présente invention, le radical R² représente l'hydrogène ou un radical méthyle.

Un mode de réalisation particulier de l'invention est constitué par des amidoamines polyalcoylées dans lesquelles les coefficients p, q, r, s et t, identiques ou
5 différents sont tels que la somme de p et q d'une part, et la somme de r, s et t d'autre part, sont comprises chacune entre 2 et 20, plus particulièrement entre 3 et 15, de préférence entre 4 et 7.

A titre d'amidoamines polyalcoxyliées particulièrement convenables, on peut citer les hydroxyéthylcocoylamidoamines polyéthoxylées comprenant en moyenne 4 à 7 motifs oxyde d'éthylène, correspondant à la formule (II) et/ou (III). Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, on emploie de telles amidoamines en mélange.

Ces amidoamines polyalcoylées de formule (II) et (III) peuvent être préparées par exemple par polycondensation d'oxyde d'alkylène sur une amidoamine de formules (IV) ou (V) ou un mélange d'amidoamines de formules (IV) et (V) :



formules dans lesquelles R^4 a la définition donnée ci-dessus.

Cette opération peut être réalisée à une température de l'ordre de 70 à 180°C, de préférence de l'ordre de 110 à 150°C, par addition en continu du dérivé activé de l'alkylène glycol selon une proportion de l'ordre de 1 à 50 équivalents molaires d'oxyde d'alkylène par rapport aux amidoamines de formule (IV) et (V), plus particulièrement de l'ordre de 1,1 à 25 équivalents molaires. De préférence, cette proportion est de l'ordre de 2 à 20 équivalents molaires. Un tel procédé est par exemple décrit dans le brevet US -A 2 681 354.

30 Cette opération peut être réalisée en outre en présence d'un tiers solvant. A titre d'exemple de solvant, on peut citer les hydrocarbures aliphatiques saturés, comme l'heptane ou l'octane, les hydrocarbures aromatiques, tels que le toluène, le cumène, les cétones comme notamment l'octanone-2, les alcools secondaires ou tertiaires, tels que l'isopropanol, le tertiobutanol, et l'eau.

35 La réaction peut être mise en oeuvre en l'absence de catalyseur, ou si nécessaire en présence d'un catalyseur. Ce catalyseur peut être acide, de préférence du type acide de Lewis, comme par exemple le trifluorure de bore, le tétrachlorure d'étain, le pentachlorure d'antimoine. On peut de même mettre en oeuvre un catalyseur basique choisi notamment parmi les hydroxydes de métal alcalin, tel que NaOH, KOH, les

alcoolates de métal alcalin ou alcalino-terreux, tels que le méthylate de sodium ou encore le tertiobutylate de potassium. On peut de même citer comme catalyseurs convenables les dérivés de terres-rares, comme notamment les phosphates, les carbonates, les oxydes de lanthane.

- 5 Si l'on emploie un catalyseur, les quantités mises en oeuvre correspondent à environ 0,05 à 10 %, de préférence environ 0,1 à 1% en poids par rapport à la masse réactionnelle.

Il est précisé que les composés [a] et [b] présents dans les formulations phytosanitaires selon l'invention, peuvent se trouver en association, c'est-à-dire
10 présents en tant que tels.

Ils peuvent aussi se trouver sous forme d'une combinaison. Par ce terme, on entend une forme correspondant à la réaction de l'un sur l'autre. Plus particulièrement, le mélange résulte de la neutralisation du composé [a] par le composé [b]. Dans ce cas particulier, le composé [a] se trouve, avant la neutralisation, sous une forme dans
15 laquelle au moins l'un des radicaux M correspond à un atome d'hydrogène.

Bien évidemment, les formulations selon l'invention peuvent comprendre simultanément les formes associées et combinées.

Les formulations phytosanitaires selon la présente invention sont telles que le rapport pondéral [a] / [b] est compris entre 80/20 et 20/80, ces deux bornes étant
20 exclues. Plus particulièrement, ledit rapport est de 80/20 exclu à 40/60. De préférence, le rapport est compris entre 80/20 exclu et 45/55. Notons que dans le cas où les composés sont sous forme combinée, ledit rapport est calculé à partir des composés "isolés".

Selon un mode de réalisation très avantageux de la présente invention, les
25 formulations sont telles que le rapport pondéral de [a] / [b] est compris entre 70/30 et 45/55, ces deux bornes étant comprises.

Dans les formulations selon l'invention le rapport en poids de la matière active à la somme des composés [a] et [b] peut varier entre 1/5 et 15/1, de préférence 1/5 à 10/1.

Dans le cas particulier de matières actives telles que les dérivés d'aminophosphates, le rapport en poids s'entend en matière active exprimée sous forme
30 d'équivalent acide.

Bien entendu, la composition selon l'invention peut contenir en outre d'autres additifs. Il peut s'agir par exemple d'agents antigel comme le glycérol ou l'éthylène glycol, de colorants, d'agents anti-mousse et/ou de tensioactifs.

35 Elle peut également contenir une quantité efficace d'au moins une autre matière active phytosanitaire. Il peut en particulier s'agir d'herbicides choisis parmi les simazine, isoxaben, atrazine, diuron, terbuthylazine, norflurazon, metamitron, chloridazon, sulfonyl urée et trifluralin, seuls ou combinés.

La composition selon l'invention est préparée par simple mélange de la matière active phytosanitaire hydrosoluble avec les composés [a] et [b], éventuellement en présence d'autres additifs.

La composition selon l'invention peut être préparée bien avant son utilisation mais aussi juste avant celle-ci. Dans ce dernier cas, les composés [a] et [b] sont ajoutés à la matière active phytosanitaire, éventuellement aux autres additifs, lors de la dilution de la formulation dans la cuve de pulvérisation (tank mix).

Les formulations selon l'invention peuvent être appliquées à titre d'insecticide, d'herbicide, fongicide ou d'engrais.

Enfin, on a constaté que les composés [a] et [b] tels qu'ils ont été définis, sont d'efficaces activateurs biologiques, et cela, quelle que soit la mise en forme de la composition phytosanitaire (solide, liquide).

Des exemples concrets mais non limitatifs de l'invention vont maintenant être présentés.

EXEMPLE 1

On prépare une formulation dont la concentration en glyphosate est de 490 g/l exprimée en équivalent acide, par mélange sous agitation des composés suivants :

* sel d'isopropylamine de glyphosate (46 % en acide)	1065 g
* amidoamine (*)	48 g
* Geronol CF/AR (**)	72 g
* eau	37 g

(*) l'amidoamine mise en oeuvre correspond à un mélange d'hydroxyéthyl-cocoynamidoamines polyéthoxylées comprenant 4,2 moles d'oxyde d'éthylène en moyenne.

(**) le Geronol CF/AR (commercialisé par la société Rhodia Geronazzo) est un mélange de mono- et di-ester phosphates de formule (I) issus d'alcools aliphatiques saturés en C₄-C₁₀, et comprenant en moyenne 3 à 8 motifs d'oxyde d'éthylène, et M est l'isopropyle ammonium.

Le tableau ci-dessous montre que la formulation obtenue est stable dans le temps à des températures de stockage différentes :

CONDITIONS DE STOCKAGE	RESULTATS
Initialement	1 phas limpide
2 mois à 0°C	1 phase limpide
2 mois à 54°C	1 phase limpide
2 mois à 60°C	1 phase limpide

EXEMPLE 2

- On prépare une formulation dont la concentration en glyphosate est de 490 g/l
 5 exprimée en équivalent acide, par mélange sous agitation des composés suivants :

* sel d'isopropylamine de glyphosate (46 % en acide)	1065 g
* amidoamine (*)	60 g
* Geronol CF/AR	60 g
* eau	37 g

(*) l'amidoamine mise en oeuvre correspond à un mélange d'hydroxyéthyl-cocoylamidoamines polyéthoxylées comprenant 6,8 moles d'oxyde d'éthylène en moyenne.

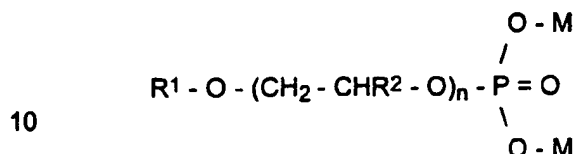
10

Le tableau ci-dessous montre que la formulation obtenue est stable dans le temps à des températures de stockage différentes :

CONDITIONS DE STOCKAGE	RESULTATS
Initialement	1 phase limpide
2 mois à 0°C	1 phase limpide
2 mois à 54°C	1 phase limpide
2 mois à 60°C	1 phase limpide

REVENDICATIONS

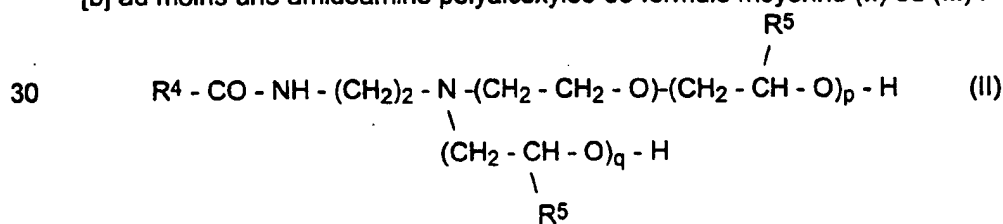
1. Formulation phytosanitaire dont la teneur en matière active est supérieure à
 5 450 g/l, comprenant un mélange des composés suivants :
 [a] au moins un ester phosphate polyalcoxylé de formule (I) :

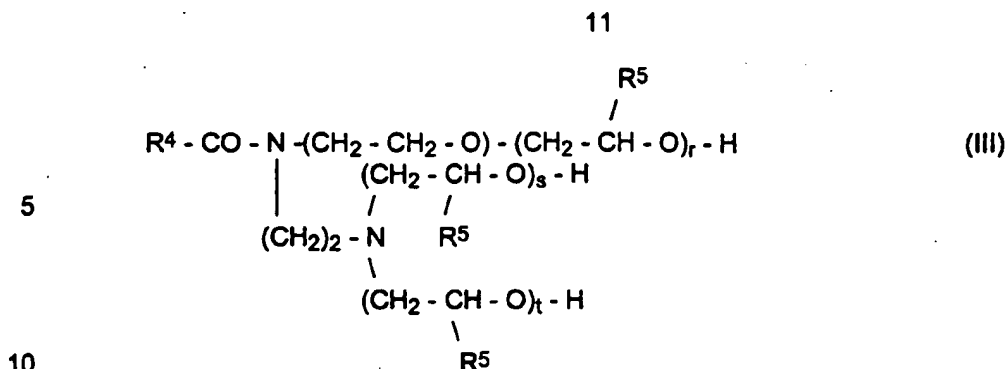


dans laquelle :

- R¹ représente un radical hydrocarboné, linéaire ou non, saturé ou non, en C₄-C₁₂,
 15 R², identiques ou non d'un groupement à l'autre, représentent un atome d'hydrogène ou
 un radical méthyle ou éthyle,
 n est un nombre moyen de motifs compris entre 2 et 10,
 M, identiques ou non, représentent un atome d'hydrogène, un métal alcalin, alcalino-
 terreux, un radical de type N(R³)₄⁺ pour lequel les radicaux R³, identiques ou différents,
 20 représentent un atome d'hydrogène ou un radical hydrocarboné en C₁-C₆, linéaire ou
 non, saturé ou non, éventuellement substitué par un groupement hydroxyle, ou encore
 un radical de type R-O(CH₂CHR'-O)_m- ; formule dans laquelle R représente un radical
 hydrocarboné, linéaire ou non, saturé ou non, en C₄-C₁₂ ; R', identiques ou non d'un
 groupement à l'autre, représentent un atome d'hydrogène ou un radical méthyle ou
 25 éthyle, et m est un nombre moyen de motifs compris entre 2 et 10 ;

[b] au moins une amidoamine polyalcoxylée de formule moyenne (II) ou (III) :





dans lesquelles :

- R⁴, identiques ou différents, représentent un groupe hydrocarboné en C₂-C₂₂, alkyle ou alkényle, linéaire ou ramifié, cycloalkyle ou alkylaryle,
- R⁵, identiques ou différents, représentent l'hydrogène ou un radical alkyle en C₁-C₄,
- p, q, r, s et t, identiques ou différents, représentent des nombres moyens de motifs, pouvant être nuls, avec p + q compris entre 1 et 20 et r + s + t compris entre 1 et 20 ; ces composés étant présents en tant que tels, sous une forme correspondant à la réaction de l'un sur l'autre, ou bien encore sous ces deux formes, le rapport pondéral de [a] / [b] étant compris dans l'intervalle 80/20 - 20/80, dont les bornes sont exclues.

2. Formulation selon la revendication 1, caractérisée en ce que la matière active est choisi parmi les aminophosphates ou les aminophosphonates, comme le glyphosate, le sulfosate, le glufosinate, ainsi que les sels organiques ou inorganiques respectifs des composés précités.

3. Formulation selon la revendication précédente, caractérisée en ce que la matière active est choisi parmi le glyphosate, plus particulièrement sous forme de sel, tels que les sels de métaux alcalins, les sels d'ammonium, de type N(R)₄⁺ pour lequel les radicaux R, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical hydrocarboné en C₁-C₆, linéaire ou non, saturé ou non, éventuellement substitué par un groupement hydroxyle, ou encore les sels de sulfonium, seuls ou en combinaison.

4. Formulation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la concentration en matière active est supérieure ou égale à 490 g/l.

5. Formulation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le composé de formule (I) est sous forme d'au moins un monoester phosphate polyalcoxylé, un diester phosphate polyalcoxylé ou encore un mélange de ces deux esters.

6. Formulation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que l'ester phosphate polyalcoylé de formule moyenne (I) est un mélange de plusieurs composés de formule moyenne (I).
- 5 7. Formulation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend un mélange d'amidoamines polyalcoylées de formules moyennes (II) et (III).
8. Formulation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée
10 en ce qu'elle comprend au moins une amidoamine polyalcoylée dans laquelle le radical R² représente l'hydrogène ou un radical méthyle.
9. Formulation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins une amidoamine polyalcoylée dans laquelle les
15 coefficients p, q, r, s et t, identiques ou différents, sont tels que p + q est compris entre 2 et 20, de préférence entre 3 et 15, et r + s + t est compris entre 2 et 20, de préférence entre 3 et 15.
10. Formulation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée
20 en ce qu'elle comprend au titre d'amidoamines polyalcoylées, des hydroxyéthylcocoylamidoamines polyéthoxylées comprenant en moyenne 4 à 7 motifs d'oxyde d'éthylène, correspondant à la formule (II) et/ou (III).
11. Formulation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée
25 en ce que le rapport pondéral de [a] / [b] est compris entre 80/20 exclu et 40/60, de préférence entre 80/20 exclu et 45/55.
12. Formulation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le rapport pondéral de la matière active à l'ensemble des composés [a] et [b]
30 varie entre 1/5 et 15/1, de préférence entre 1/5 et 10/1.
13. Formulation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre au moins un composé choisi parmi les agents antigel, les colorants, les agents anti-mousses et les tensioactifs.
- 35 14. Formulation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre une quantité efficace d'au moins une autre matière active comme un herbicide choisi parmi les produits suivants : simazine, ixobazen,

atrazine, diuron, t rbuthylazine, norflurazon, met amitron, chloridazon, sulfonyle urée, ou trifluralin, s uls ou combinés.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 99/01977

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 A01N25/30 A01N57/20

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 A01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR 2 662 053 A (RHONE POULENC AGROCHIMIE) 22 November 1991 (1991-11-22) claims ---	1-13
A	FR 2 737 390 A (RHONE POULENC CHIMIE) 7 February 1997 (1997-02-07) claims ---	1-13
A	EP 0 672 346 A (MONSANTO CO) 20 September 1995 (1995-09-20) claims -----	1-13



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 November 1999

Date of mailing of the international search report

24/11/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Decorte, D

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PC./FR 99/01977

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2662053 A	22-11-1991	AT 104091 A	15-07-1994
		AU 641761 B	30-09-1993
		AU 7713191 A	21-11-1991
		BE 1005378 A	06-07-1993
		CA 2042348 A,C	22-11-1991
		DE 4116516 A	28-11-1991
		DK 93191 A	22-11-1991
		ES 2035773 B	01-04-1994
		GB 2245170 A,B	02-01-1992
		GR 91100215 A	30-07-1992
		IT 1247956 B	05-01-1995
		JP 2944003 B	30-08-1999
		JP 4226904 A	17-08-1992
		LU 87936 A	15-12-1992
		NL 9100837 A	16-12-1991
		PT 97719 A	28-02-1992
		SE 9101505 A	22-11-1991
		US 5180414 A	19-01-1993
FR 2737390 A	07-02-1997	AU 701405 B	28-01-1999
		AU 6744496 A	05-03-1997
		BR 9610078 A	02-03-1999
		CA 2225546 A	20-02-1997
		CN 1193888 A	23-09-1998
		EP 0869713 A	14-10-1998
		WO 9705779 A	20-02-1997
		JP 11510504 T	14-09-1999
		NZ 315688 A	30-08-1999
		US 5958439 A	28-09-1999
EP 0672346 A	20-09-1995	AT 146337 T	15-01-1997
		AU 653351 B	29-09-1994
		AU 8171891 A	13-02-1992
		CA 2047968 A	10-02-1992
		DE 69123661 D	30-01-1997
		DE 69123661 T	28-05-1997
		DK 472310 T	09-06-1997
		EP 0472310 A	26-02-1992
		ES 2095916 T	01-03-1997
		ES 2079336 T	16-01-1996
		GR 3022787 T	30-06-1997
		JP 4265141 A	21-09-1992
		MX 9100612 A	01-04-1992
		NZ 239306 A	27-04-1994
		US 5703015 A	30-12-1997
		US 5683958 A	04-11-1997

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

PCT/FR 99/01977

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7 A01N25/30 A01N57/20

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 A01N

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	FR 2 662 053 A (RHONE POULENC AGROCHIMIE) 22 novembre 1991 (1991-11-22) revendications	1-13
A	FR 2 737 390 A (RHONE POULENC CHIMIE) 7 février 1997 (1997-02-07) revendications	1-13
A	EP 0 672 346 A (MONSANTO CO) 20 septembre 1995 (1995-09-20) revendications	1-13

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"Z" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

12 novembre 1999

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

24/11/1999

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3018

Fonctionnaire autorisé

Decorte, D

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale No
PL./FR 99/01977

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2662053 A	22-11-1991	AT 104091 A	15-07-1994
		AU 641761 B	30-09-1993
		AU 7713191 A	21-11-1991
		BE 1005378 A	06-07-1993
		CA 2042348 A,C	22-11-1991
		DE 4116516 A	28-11-1991
		DK 93191 A	22-11-1991
		ES 2035773 B	01-04-1994
		GB 2245170 A,B	02-01-1992
		GR 91100215 A	30-07-1992
		IT 1247956 B	05-01-1995
		JP 2944003 B	30-08-1999
		JP 4226904 A	17-08-1992
		LU 87936 A	15-12-1992
		NL 9100837 A	16-12-1991
		PT 97719 A	28-02-1992
		SE 9101505 A	22-11-1991
		US 5180414 A	19-01-1993
FR 2737390 A	07-02-1997	AU 701405 B	28-01-1999
		AU 6744496 A	05-03-1997
		BR 9610078 A	02-03-1999
		CA 2225546 A	20-02-1997
		CN 1193888 A	23-09-1998
		EP 0869713 A	14-10-1998
		WO 9705779 A	20-02-1997
		JP 11510504 T	14-09-1999
		NZ 315688 A	30-08-1999
		US 5958439 A	28-09-1999
EP 0672346 A	20-09-1995	AT 146337 T	15-01-1997
		AU 653351 B	29-09-1994
		AU 8171891 A	13-02-1992
		CA 2047968 A	10-02-1992
		DE 69123661 D	30-01-1997
		DE 69123661 T	28-05-1997
		DK 472310 T	09-06-1997
		EP 0472310 A	26-02-1992
		ES 2095916 T	01-03-1997
		ES 2079336 T	16-01-1996
		GR 3022787 T	30-06-1997
		JP 4265141 A	21-09-1992
		MX 9100612 A	01-04-1992
		NZ 239306 A	27-04-1994
		US 5703015 A	30-12-1997
		US 5683958 A	04-11-1997